

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑩ DE 195 05 154 A 1

⑤1 Int. Cl.⁸:
A 61 K 7/42
A 45 D 34/00
B 65 D 81/32

②1 Aktenzeichen: 195 05 154.8
②2 Anmeldetag: 16. 2. 95
④3 Offenlegungstag: 22. 8. 96

⑦1 Anmelder:
Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

⑦2 Erfinder:
Kurz, Thekla, Dr., 64846 Groß-Zimmern, DE

⑤4 Verwendung von Dihydroxyaceton

- ⑤7 Die Erfindung betrifft die Verwendung von Dihydroxyaceton zur Verbesserung der Hauthaftung von aminhaltigen Lichtschutzfiltern, sowie ein Behältersystem zum Aufbringen eines Lichtschutzmittels mit verbesserter Hauthaftung, welches folgende Bestandteile aufweist:
- (a) eine Kammer enthaltend eine fluide oder pastöse Zusammensetzung enthaltend Dihydroxyaceton,
 - (b) eine Kammer enthaltend eine fluide oder pastöse Zusammensetzung enthaltend einen aminhaltigen Lichtschutzfilter,
 - (c) eine Vorrichtung zur gleichzeitigen Aufbringung der Zusammensetzungen der ersten und der zweiten Kammer.

DE 195 05 154 A 1

DE 195 05 154 A 1

Verwendung von Dihydroxyaceton zur Verbesserung der Hauthaftung von aminhaltigen Lichtschutzfiltern.

Bekanntlich reagiert die Haut empfindlich auf Sonnenstrahlen, welche einen gewöhnlichen Sonnenbrand oder ein Erythem, aber auch mehr oder weniger ausgeprägte Verbrennungen hervorrufen können.

Sonnenstrahlen haben aber auch andere negative Wirkungen: sie bewirken, daß die Haut ihre Elastizität verliert und sich Falten bilden und führen somit zu einer frühzeitigen Alterung. Manchmal kann man auch Dermatosen beobachten. Im extremen Fall kommt es bei manchen Menschen zum Auftreten von Hautkrebs.

Es ist auch wünschenswert, Haare gegen photochemische Schäden zu schützen, um Veränderungen von Farbnancen, ein Entfärben oder Schäden mechanischer Art zu verhindern.

Es ist bekannt, daß die in kosmetischen Präparaten enthaltenen aminhaltigen Lichtschutzfilter, wie z. B. p-Aminobenzoesäure oder Phenylbenzimidazolsulfonsäure zwar ein großes Filterpotential aber eine niedrige Hauthaftung aufweisen.

Bekanntlich wird der gefährlichste Teil der Sonnenstrahlen von den ultravioletten Strahlen mit einer Wellenlänge von weniger als 400 nm gebildet. Bekannt ist auch, daß durch das Vorhandensein der Ozonschicht der Erdatmosphäre, die einen Teil der Sonnenstrahlung absorbiert, die untere Grenze der ultravioletten Strahlen, welche die Erdoberfläche erreichen, bei ca. 280 nm liegt.

Es erscheint somit wünschenswert, Präparate mit verbesserter Hauthaftung, bzw. Waschstabilität, zur Verfügung zu stellen, welche UV-Strahlen in einem Wellenlängenbereich von 280 bis 400 nm absorbieren können, d. h. auch UV-B-Strahlen mit einer Wellenlänge zwischen 280 und 320 nm, die bei der Bildung eines Sonnenerythems eine entscheidende Rolle spielen, wie auch UV-A-Strahlen mit einer Wellenlänge zwischen 320 und 400 nm, welche die Haut bräunen aber auch altern lassen, die Auslösung einer erythematösen Reaktion begünstigen oder diese Reaktion bei bestimmten Menschen vergrößern oder sogar phototoxische oder photoallergische Reaktionen auslösen können.

Die heute üblichen Sonnenschutzfilter in der Kosmetik werden in UVA- bzw. UVB-Filter unterteilt. Während es im UVB-Bereich (280—320 nm) mit Substanzen wie Eusolex® 6300 oder Eusolex® 232 gute Filter gibt, sind die im UVA-Bereich (320—400 nm) verwendeten problembehaftet:

Dibenzoylmethane wie Eusolex® 9020 oder Eusolex® 8020 sind bei UV-Bestrahlung nicht unbegrenzt stabil, was zum einen die Filtereffektivität mit der Zeit herabsetzt und zum anderen Photosensibilisierungen der Haut in vereinzelt Fällen begünstigen kann. Die ebenfalls als UVA-Filter verwendeten Benzophenone sind in den in der Kosmetik verwandten Ölen nur begrenzt löslich, und sie weisen eine relativ geringe Absorption auf. Dagegen sind nur wenige wasserlösliche UVA-Filter derzeit bekannt, deren UV-Absorption jedoch gering ist.

In der US 4,434,154 werden kosmetische Formulierungen beschrieben, welche gleichzeitig eine künstliche Hautbräunung hervorrufen und einen UV-Filter enthalten.

Diese Formulierungen enthalten als Wirkstoffe Dihydroxyaceton und Octyl N,N-Dimethyl-p-Aminobenzoesäure. Es finden sich dort jedoch hierbei keine Hinweise, daß sich durch den Einsatz des Dihydroxyacetons die Hauthaftung des UV-Filters erhöhen läßt.

Dagegen wird in der US 3,177,120 geradezu davon abgeraten, Dihydroxyaceton mit Aminogruppen-haltigen UV-Filtern zu kombinieren.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß Dihydroxyaceton Amingruppen-haltige UV-Filter auf der Haut fixiert, was zu einem wasserfesten Sonnenschutz führt, der über mehrere Tage bestehen bleibt.

Die extrem hohen Extinktionskoeffizienten dieser UV-Filter ermöglichen die Formulierung von Lichtschutz-zusammensetzungen mit hohem Lichtschutzfaktor und langanhaltender Schutzwirkung bei niedriger Einsatzkonzentration.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Formulierungen auch zur vorbeugenden Behandlung von Entzündungen und Allergien der Haut und zur Verhütung bestimmter Krebsarten verwendet werden.

Ferner bieten diese Formulierungen den Vorteil, nicht toxisch oder reizend und gegenüber der Haut vollkommen unschädlich zu sein.

Sie verteilen sich gleichmäßig in den herkömmlichen kosmetischen Trägern und können insbesondere in Fett-Trägern einen kontinuierlichen Film bilden; sie können auf diese Weise auf die Haut aufgetragen werden, um einen wirksamen Schutzfilm zu bilden.

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Dihydroxyaceton zur Verbesserung der Hauthaftung von aminhaltigen Lichtschutzfiltern, wobei der aminhaltige Lichtschutzfilter vorzugsweise ein sekundäres oder primäres Amin, insbesondere p-Aminobenzoesäure oder ein p-Aminobenzoesäureester ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform bringt man eine Zusammensetzung enthaltend Dihydroxyaceton und mindestens einen aminhaltigen UV-Filter auf die Haut auf und läßt sie einwirken.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform bringt man die Zusammensetzung mittels eines Behälters auf, welcher zwei getrennte Kammern aufweist, wobei die eine Kammer eine Zusammensetzung enthaltend Dihydroxyaceton und die andere Kammer eine Zusammensetzung enthaltend den aminhaltigen Lichtschutzfiltern enthält.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Behältersystem zum Aufbringen eines Lichtschutzmittels mit verbesserter Hauthaftung, welches folgende Bestandteile aufweist:

- (a) eine Kammer enthaltend eine fluide oder pastöse Zusammensetzung enthaltend Dihydroxyaceton
- (b) eine Kammer enthaltend eine fluide oder pastöse Zusammensetzung enthaltend einen aminhaltigen Lichtschutzfilter
- (c) eine Vorrichtung zur gleichzeitigen Aufbringung der Zusammensetzungen der ersten und der zweiten Kammer.

Ähnliche Behältersysteme zum gleichzeitigen Aufbringen von kosmetischen Zusammensetzungen, enthaltend Dihydroxyaceton und primäre Amine, sind z. B. in der WO 94/04130 beschrieben.

Es findet sich dort jedoch keinerlei Hinweis darauf, daß sich durch den Einsatz solcher Systeme die Hauthaftung aminhaltiger UV-Filter verbessern läßt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine kosmetische Zubereitung, welche in einem kosmetisch verträglichen Träger eine wirksame Menge an Dihydroxyaceton (DHA) und p-Aminobenzoessäure (PABA) enthält.

Das erfindungsgemäße kosmetische Mittel kann als Mittel zum Schutz der menschlichen Epidermis oder der Haare oder als Sonnenschutzmittel verwendet werden.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zum Schutz der Haut und natürlich oder sensibilisierter Haare von Sonnenstrahlen, wobei auf die Haut oder die Haare eine wirksame Menge an DHA und PABA aufgetragen wird.

Mit "sensibilisierten Haaren" sind Haare gemeint, welche einer Dauerwellenbehandlung, einem Färbe- oder Entfärbeprozess unterzogen worden sind.

Wird das erfindungsgemäße kosmetische Mittel zum Schutz menschlicher Epidermis gegen UV-Strahlen verwendet, liegt es in verschiedenen, für diesen Typ üblicherweise verwendeten Formen vor. So kann es insbesondere in Form ölig-alkoholischer Lotionen, Emulsionen, wie als Creme oder als Milch in Form ölig-alkoholischer, ölig-wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Gele oder als feste Stifte vorliegen oder als Aerosol konfektioniert sein.

Es kann kosmetische Adjuvanzen enthalten, welche in dieser Art von Mitteln üblicherweise verwendet werden, wie z. B. Verdickungsmittel, weichmachende Mittel, Befeuchtungsmittel, grenzflächenaktive Mittel, Konservierungsmittel, Mittel gegen Schaumbildung, Parfüms, Wachse, Lanolin, Treibmittel, Farbstoffe und/oder Pigmente, welche das Mittel selbst oder die Haut färben, und andere in der Kosmetik gewöhnlich verwendete Ingredienzien.

Der Amingruppen-haltige UV-Filter ist in der Regel in einer Menge von 0,5 bis 10%, vorzugsweise 1 bis 8%, insbesondere 1 bis 5%, bezogen auf das Gesamtgewicht des kosmetischen Mittels zum Schutz menschlicher Epidermis, enthalten.

In der Regel enthält die verwendete Formulierung 0,5 bis 10%, vorzugsweise 1 bis 8, insbesondere 1 bis 5%, DHA bezogen auf das Gesamtgewicht.

Man kann als Solubilisierungsmittel ein Öl, Wachs oder sonstigen Fettkörper, einen niedrigen Monoalkohol oder ein niedriges Polyol oder Mischungen davon verwenden. Zu den besonders bevorzugten Monoalkoholen oder Polyolen zählen Ethanol, i-Propanol, Propylenglycol, Glycerin und Sorbit.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist eine Emulsion, welche als Schutzcreme oder -milch vorliegt und außer der Verbindung der Formel I Fettalkohole, Fettsäureester, insbesondere Triglyceride von Fettsäuren, Fettsäuren, Lanolin, natürliche oder synthetische Öle oder Wachse und Emulgatoren in Anwesenheit von Wasser umfaßt.

Weitere bevorzugte Ausführungsformen stellen ölige Lotionen auf Basis von natürlichen oder synthetischen Ölen und Wachsen, Lanolin, Fettsäureestern, insbesondere Triglyceriden von Fettsäuren, oder öligalkoholische Lotionen auf Basis eines Niedrigalkohols, wie Ethanol, oder eines Glycols, wie Propylenglykol, und/oder eines Polyols, wie Glycerin, und Ölen, Wachsen und Fettsäureestern, wie Triglyceriden von Fettsäuren, dar.

Das erfindungsgemäße kosmetische Mittel kann auch als alkoholisches Gel vorliegen, welches einen oder mehrere Niedrigalkohole oder -polyole, wie Ethanol, Propylenglycol oder Glycerin, und ein Verdickungsmittel, wie Kieselerde umfaßt. Die ölig-alkoholischen Gele enthalten außerdem natürliches oder synthetisches Öl oder Wachs.

Die festen Stifte bestehen aus natürlichen oder synthetischen Wachsen und Ölen, Fettalkoholen, Fettsäuren, Fettsäureestern, Lanolin und anderen Fettkörpern.

Gegenstand der Erfindung sind auch kosmetische Sonnenschutzmittel, die DHA und mindestens einen Amingruppen-haltigen UV-Filter enthalten und andere UVB- und/oder UVA-Filter umfassen können.

In diesem Fall beträgt die Menge des Amingruppen-haltigen UV-Filter in der Regel zwischen 1,0 und 8,0 Gew.% bezogen auf das Gesamtgewicht des Sonnenschutzmittels.

Ist ein Mittel als Aerosol konfektioniert, verwendet man in der Regel die üblichen Treibmittel, wie Alkane, Fluoralkane und Chlorfluoralkane.

Soll das erfindungsgemäße Mittel natürliche oder sensibilisierte Haare vor UV-Strahlen schützen, so kann es als Shampoo, Lotion, Gel oder Emulsion zum Ausspülen vorliegen, wobei die jeweilige Formulierung vor oder nach dem Shampoonieren, vor oder nach dem Färben oder Entfärben, vor oder nach der Dauerwelle aufgetragen wird; oder das Mittel liegt als Lotion oder Gel zum Frisieren und Behandeln, als Lotion oder Gel zum Bürsten oder Legen einer Wasserwelle, als Haarlack, Dauerwellmittel, Färbe- oder Entfärbemittel der Haare vor. Dieses Mittel kann außer der erfindungsgemäßen Verbindung verschiedene, in diesem Mitteltyp verwendete Adjuvantien enthalten, wie grenzflächenaktive Mittel, Verdickungsmittel, Polymere, weichmachende Mittel, Konservierungsmittel, Schaumstabilisatoren, Elektrolyte, organische Lösungsmittel, Silikonderivate, Öle, Wachse, Antifettmittel, Farbstoffe und/oder Pigmente, die das Mittel selbst oder die Haare färben oder andere für die Haarpflege üblicherweise verwendete Ingredienzien. Das Mittel enthält in der Regel 1,0 bis 5,0 Gew.% von mindestens einem Amingruppen-haltigen UV-Filter.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die erfindungsgemäße Zubereitung mittels eines Behältersystems aufgetragen, wobei die erste Kammer eine Zusammensetzung enthaltend einen Amingruppen-haltigen UV-Filter enthält. Die zweite Kammer enthält vorzugsweise eine der ersten Zubereitung entsprechende Zusammensetzung, wobei jedoch der UV-Filter durch DHA ersetzt ist.

In der Regel weisen die Zusammensetzungen in den beiden Kammern jeweils im wesentlichen die gleiche

Viskosität auf.

Auch ohne weitere Ausführungen wird davon ausgegangen, daß ein Fachmann die obige Beschreibung in weitestem Umfang nutzen kann. Die bevorzugten Ausführungsformen sind deswegen lediglich als beschreibende, keineswegs als in irgendeine Weise limitierte Offenbarung aufzufassen.

Die vollständige Offenbarung aller vor- und nachstehend aufgeführten Anmeldungen, Patente und Veröffentlichungen sind durch Bezugnahme in diese Anmeldung eingeführt.

Die nachfolgenden Beispiele sind repräsentativ für die vorliegende Erfindung.

Beispiel 1

in vitro

Auf Gelatineblätter wurden aufgetragen:

a: Amin in 50%igem Ethanol

b: Amin und 5% DHA in 50%igem Ethanol

Als Amine wurden eingesetzt: 0,05% Neofuchsin, 3% PABA oder 3% Eusolex 232 (kommerziell erhältlich von E. Merck, Darmstadt). Es wurden je 0,5 ml der Lösungen auf Gelatine aufgetragen und bei 40°C und 86% rF 2 Tage zur Reaktion stehen gelassen. Anschließend wurde mit 20 ml 70%igem Ethanol versetzt und 1 Std. gerührt. Die Extinktion der überstehenden Lösung wurde im Bereich von 200 bis 800 nm gemessen. Damit wird gemessen, wieviel Amin nicht an die Gelatine gebunden wurde. Je niedriger die Extinktion, desto mehr Amin wurde an die Gelatine gebunden. Dabei ergab sich folgendes Ergebnis:

Amin	E max vom Amin	E max von Amin + DHA
Neofuchsin	0,562	0,421
Eusolex 232	0,487	0,443
PABA	0,751	0,334

Während bei Neofuchsin und Eusolex 232 nur ein geringerer Teil durch DHA an die Gelatine gebunden wurde, ist die Extinktionsdifferenz bei PABA sehr deutlich.

Beispiel 2

Bei einem Probanden wurde am ganzen Körper PABA und zusätzlich halbseitig DHA aufgetragen. Nach einer Reaktionszeit von 3 Stunden wurde mit Seife abgeduscht. Ein Großteil der entstandenen DHA-Bräune wurde so entfernt. Nach einem Sonnenbad von 3 Stunden gab es folgenden Befund:

auf der Seite auf der nur PABA aufgetragen war:

an Brust und Rücken leichte Rötungen, am Oberschenkel mittlere Rötung

auf der Seite, wo PABA mit DHA aufgetragen war:

nur am Oberschenkel eine leichte Rötung.

Offensichtlich wurde ein Teil der PABA auf der Haut fixiert, so daß trotz intensiven Waschens ein Sonnenschutz bestand.

Beispiel 3

Sonnenschutzcreme (O/W)

Man stellt ein Behältersystem entsprechend der Figur 3 der WO 94/04130 her. Die äußere Kammer enthält folgende Zusammensetzungen:

			%	
A	PABA	(1)	3,00	
	Emulgator E 2155	(2)	8,00	5
	Stearinsäure (Art.-Nr.671)	(1)	2,00	
	Paraffinöl flüssig (Art.-Nr. 7162)	(1)	6,00	
	Paraffin schüttfähig (Art.-Nr. 7158)	(1)	6,00	10
	Cetylalkohol (Art.-Nr. 989)	(1)	2,50	
	Miglyol 812	(3)	9,50	
	Abil AV 200	(2)	0,50	15
	Cetylpalmitat (Art.-Nr. 15419)	(1)	5,50	
	(Tocopherolacetat (Art.-Nr. 500952)	(1)	0,05	
				20
B	Glycerin (Art.-Nr. 4093)	(1)	3,00	
	Propandiol-1,2 (Art.-Nr. 7478)	(1)	2,00	
	Karion F flüssig (Art.-Nr. 2993)	(1)	5,00	25
	Allantoin (Art.-Nr. 1015)	(1)	0,25	
	Konservierungsmittel		q.s.	
	Wasser, demineralisiert		ad 100,00	30

Herstellung

Phase A auf 75°C, Phase B auf 80°C erhitzen. Phase B langsam in Phase A ein rühren. Homogenisieren. Unter Rühren abkühlen. Gegebenenfalls bei 40°C parfümieren.

Die innere Kammer enthält eine Zusammensetzung, die der ersten Zusammensetzung entspricht, wobei jedoch der Lichtschutzfilter (PABA) durch DHA ersetzt ist, der dann der Wasserphase B zugesetzt wird.

Bezugsquellen

- (1) E. Merck, Darmstadt
- (2) Th. Goldschmidt, Essen
- (3) Hüls Troisdorf AG, Witten

Patentansprüche

1. Verwendung von Dihydroxyaceton zur Verbesserung der Hauthaftung von aminhaltigen Lichtschutzfiltern. 50
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der aminhaltige Lichtschutzfilter ein sekundäres oder primäres Amin ist.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der aminhaltige Lichtschutzfilter p-Aminobenzoesäure oder ein p-Aminobenzoesäureester ist.
4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Zusammensetzung 55 enthaltend Dihydroxyaceton und mindestens einen aminhaltigen UV-Filter auf die Haut aufbringt und einwirken läßt.
5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Zusammensetzung mittels eines Behälters aufbringt, welcher zwei getrennte Kammern aufweist, wobei die eine Kammer eine Zusammensetzung enthaltend Dihydroxyaceton und die andere Kammer eine Zusammensetzung enthaltend 60 den aminhaltigen Lichtschutzfiltern enthält.
6. Behälter zum Aufbringen eines Lichtschutzmittels mit verbesserter Hauthaftung, welcher folgende Bestandteile aufweist:
 - (a) eine Kammer enthaltend eine fluide oder pastöse Zusammensetzung enthaltend Dihydroxyaceton
 - (b) eine Kammer enthaltend eine fluide oder pastöse Zusammensetzung enthaltend einen aminhaltigen 65 Lichtschutzfilter
 - (c) eine Vorrichtung zur gleichzeitigen Aufbringung der Zusammensetzungen der ersten und der zweiten Kammer.

- Leerseite -